

УДК 543.544

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА И ПРИОРИТЕТНЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ В ПИТЬЕВОЙ, ПРИРОДНОЙ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ

О.С.Шепелюк, Т.Л.Жирнова, Т.А.Патрина, А.В.Ситников

Инженерно-экономический внедренческий центр - структурное подразделение

ОАО «Сургутнефтегаз»

Центральная базовая лаборатория экоаналитических и технологических исследований (ЦБЛ)

628400, Сургут, Губкина, 13(б)

Jirnova_TL@ievc.surgutneftegas.ru

Поступила в редакцию 19 марта 2002 г.

Разработана и метрологически аттестована методика количественного определения концентрации от 0,0005 мг/дм³ фенола и приоритетных алкилфенолов в питьевой и природной водах.

Шепелюк Олег Сергеевич – ведущий инженер-химик отдела метрологии ЦБЛ, кандидат химических наук.

Область научных интересов: аналитическая химия, физико-химические методы исследования объектов окружающей среды.

Автор 4 опубликованных работ.

Жирнова Татьяна Леонидовна – начальник отдела мониторинга водных объектов и грунтов ЦБЛ.

Область научных интересов: аналитическая химия, хроматографические методы анализа объектов окружающей среды.

Патрина Татьяна Анатольевна – инженер-химик отдела мониторинга водных объектов и грунтов ЦБЛ.

Область научных интересов: аналитическая химия, автоматизация химического эксперимента.

Ситников Александр Васильевич – начальник ЦБЛ.

Область научных интересов: экоаналитическая химия.

Автор 6 опубликованных работ

Экологические аспекты применения фенольных соединений стали особенно актуальными в последнее время, так как Россия, США и ЕС включили фенолы в список приоритетных загрязнителей воды, воздуха и почвы.

Фенолы в воде обычно определяют с помощью газовой хроматографии [1], газовой хроматографии/масс-спектрометрии, или методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [1, 2, 3]. В последнем случае используют жидкостной хроматограф с ультрафиолетовым детектором. Существенным недостатком всех вышеперечисленных методик является сложная пробоподготовка, заключающаяся в извлечении фенолов из воды подходящим растворителем и концентрировании пробы, как правило, в 100-1000 раз. В связи с этим применение данных методов требует значительных трудозатрат: типичное время анализа одной пробы составляет 4-6 часов.

Нами использован метод высокоэффективной

жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с детектором по флуоресценции с прямым вводом пробы в хроматографическую систему. Данный тип детектора высокочувствителен к алкилфенолам и позволяет провести анализ вод, загрязненных фенолами, в диапазоне от 0.0005 до 0.05 мг/дм³ за 15 минут.

Экспериментальная часть

При разработке методики использовали стандартные образцы фенола и метилфенолов фирмы Fluko с содержанием основного вещества не менее 99,5 % и образцы этил- и пропил-фенолов с содержанием основного вещества не менее 97 %. Измерения проводили на хроматографе «Turbo LC plus» фирмы Perkin Elmer с автодозатором и флуоресцентным детектором LC 240.

Условия хроматографирования

Выделение фенола проводили на хроматогра-

фической колонке PE ChromSpher PAH 3 мкм C18 размером 100×4,6 мм в градиентном режиме в течение 10 минут с постоянной скоростью подвижной фазы 1,5 см³/мин и температурой термостата колонки 40 °С. Объем пробы воды, вводимой в колонку, составлял 100 мкл. В качестве элюента использовали смесь ацетонитрила (А) и воды (В), подкисленной серной кислотой до pH = 3. Для создания линейного градиента содержание воды в элюенте повышалось во время анализа от 20 до 50 %. Длина волны возбуждения флуоресцентного детектора составляла 270 нм и длина волны поглощения - 310 нм. После проведения анализа проводили кондиционирование колонки путем пропускания через нее не менее 20 мл ацетонитрила.

Селективность определения фенола и алкилфенолов обеспечивается как флуоресцентным детектором, нечувствительным к несопряженным соединениям и малочувствительным к галогензамещенным фенолам, так и условиями хроматографирования, обеспечивающими выход неполярных и малополярных соединений в режиме кондиционирования колонки (100 % ацетонитрила).

Калибровка хроматографа

Для калибровки использовали растворы смеси фенолов (табл. 1) с концентрацией каждого компонента 50, 20, 10, 5, 2, 1 и 0,5 мкг/дм³. Градуировочные растворы использовали непосредственно после приготовления.

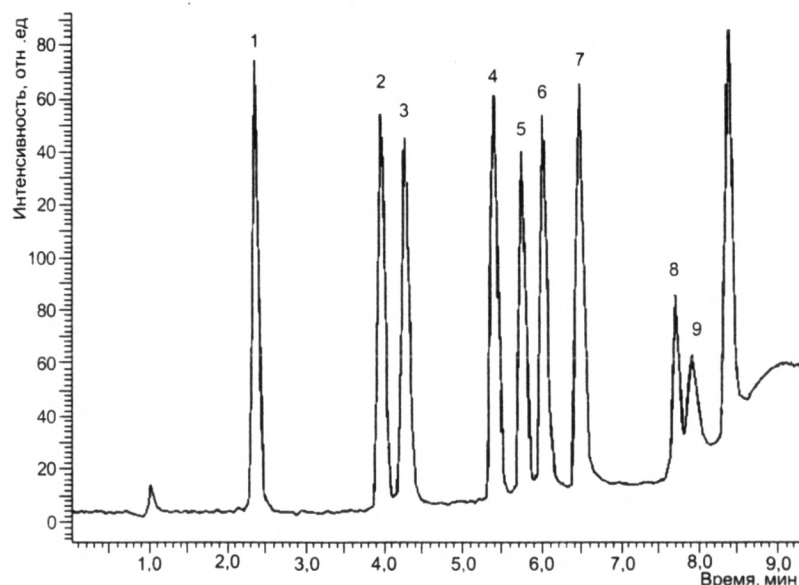
Таблица 1

Хроматографические характеристики фенола и приоритетных алкилфенолов

№ п/п	Фенол и его соединения	Диапазон, мкг/дм ³	Время удерживания, мин. (±3 %)
1	Фенол 0,57	0,5 + 50	2,7
2	2-метилфенол (о-крезол) и 3-метилфенол (м-крезол)	1,5 + 50	4,3
3	4-метилфенол (п-крезол)	1,5 + 50	4,7
5	3,4 -диметилфенол	1,5 + 50	5,8
6	3,5 -диметилфенол	1,5 + 50	6,2
7	2,3,5 -триметилфенол	1,5 + 50	6,5
8	2,3,6 -триметилфенол	1,5 + 50	7,0
9	2-этилфенол	1,5 + 50	8,2
9	4-этилфенол	1,5 + 50	8,5
10	2-изопропилфенол	1,5 + 50	8,9

Градуировочный график для данного диапазона концентраций линейный. Компоненты иден-

тифицировали по временам удерживания. Типичная хроматограмма представлена на рисунке.



Пример типичной хроматограммы фенола и алкилфенолов при концентрации компонентов 10/дм³. Номера пиков согласованы с табл.1

Метрологические характеристики

Предложенная методика была аттестована в Государственном сертификационном информационном центре средств измерений ВНИИМ им.

Менделеева (свидетельство об аттестации № 2420/92-2001). Метрологические характеристики, установленные по результатам 70 измерений, представлены в табл.2.

Таблица 2

Метрологические характеристики методики

Диапазон концентраций, мкг/дм ³	Нормативы оперативного контроля		
	Сходимость d, %	Воспроизводимость D, %	Относительная погрешность результата измерений, % (для P=0,95)
Фенол			
0,5 + 1,5	35	60	50
1,5 + 5	35	45	35
5 + 20	15	35	25
20 + 50	15	15	10
Алкилфенолы			
1,5 + 5	40	45	35
5 + 20	15	35	25
20 + 50	15	15	10

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренман Я.И. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов / Я.И. Коренман, И.В. Груздев, Б.М. Кондратенко, В.Н. Фокин // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54, № 12. С. 1280-1284.
2. РД 52.24.487-95. МВИ массовой концентрации фенола, алкилфенолов и моноклорфенолов в водах газохроматографическим методом.
3. Сониясси Р. Анализ воды: органические микропримеси: Пер. с англ./ Р.Сониясси, П.Сандра, К.Шлетт. СПб.: Теза, 1995. С.250.
4. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. СПб.: ООО "Анатолия", 2000.

* * * * *

EXPRESS PROCEDURE OF PHENOL AND PRIORITY ALKYL PHENOLS DETERMINATION IN DRINKING, SURFACE AND CLEAN-UP WASTEWATER BY HPLC

O.S.Shepeluk, T.L.Jirnova, T.A.Patrina, A.V.Sitnikov

The procedure of quantitative determination of phenol from 5 ppb and priority alkyl phenols in surface and drinking water has been worked out and certified. The procedure is based on the method of high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence detector and use on-column injection. The analysis takes 15 minutes.